

明 細 書

窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は窒化けい素を主成分とする耐摩耗性部材およびその製造方法に係り、特に金属窒化法で製造された安価な窒化けい素粉末を使用して調製した場合においても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の機械的強度、優れた耐摩耗性、転がり寿命特性を有し、しかも加工性に優れた窒化けい素製耐摩耗製部材およびその製造方法に関する。

背景技術

従来の窒化けい素焼結体の焼結組成としては窒化けい素－希土類酸化物－酸化アルミニウム系、窒化けい素－酸化イットリウム－酸化アルミニウム－窒化アルミニウム－チタニウム系等が知られている。上記焼結組成における酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）などの希土類酸化物等の焼結助剤は、従来から焼結助剤として一般に使用されており、焼結性を高めて焼結体を緻密化し高強度化するために添加されている。

また、耐摩耗性、特に優れた摺動特性を必要とする転がり軸受け部材に使用される従来の窒化けい素焼結体は、一般的に原料粉末として例えばイミド熱分解法で合成した高純度窒化けい素微粉末を使用して製造されている。

しかしながら、転がり軸受け部材に使用される従来の窒化けい素焼結体は、上記したイミド熱分解法で合成した高価な原料粉末を使用して製造されている上に、機械的強度や破壊靱性値が高過ぎるため、焼結後の加工性が悪く、耐摩耗性部材製品の製造コストの上昇が不可避となる問題点があった。

また、上記従来方法によって製造された窒化けい素焼結体では、曲げ強度や破壊靱性値、耐摩耗性が向上している反面、特に軸受け部材として必要な転がり特性および耐久性については不十分であり、さらなる改良が要請されている。

近年、精密機器用部材としてのセラミックス材料の需要が増加しており、このような用途においては、高硬度であり軽量で耐摩耗性が優れるというセラミックスの特長が、高耐食性と低熱膨張性という性質とともに利用されている。特に、高硬度性と耐摩耗性との観点から、軸受などの摺動部を構成する耐摩耗性部材としての用

途も急速に拡大している。

しかしながら、軸受などの転動ボールをセラミックス製耐摩耗性部材で構成した場合、転動ボールが高い応力レベルで繰り返し接触しながら転動したときに、耐摩耗性部材の転がり寿命が未だ十分ではなく、短期間の運転により耐摩耗性部材の表面が剥離したり、割れを生じてしまうため、軸受を装着した機器に振動を生じたり、損傷を引き起こす事故が発生し易く、いずれにしても機器構成部品材料としての耐久性および信頼性が低いという問題点があった。

また、微細で均一な焼結体組織を有し強度特性に優れた耐摩耗性部材を製造するためには、不純物含有量が少ない高純度のセラミックス原料を使用する必要があったために、原材料費が高騰し、耐摩耗性部材の製造原価を大幅に引き上げてしまう問題点もあった。

本発明は上記のような課題要請に対処するためになされたものであり、特に金属窒化法で合成製造された安価な窒化けい素原料粉末を使用して形成した場合であっても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の機械的強度、耐摩耗性、転がり寿命特性に加え、特に加工性に優れた転がり軸受け部材として好適な窒化けい素製耐摩耗製部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は上記目的を達成するため、従来の窒化けい素焼結体を製造する際に、一般的に使用されていた窒化けい素原料粉末の種類、焼結助剤や添加物の種類および添加量、焼成条件を種々変えて、それらの要素が焼結体の特性に及ぼす影響を実験により確認した。

その結果、金属窒化法で合成した安価で微細な窒化けい素原料粉末に希土類酸化物と、酸化アルミニウムや窒化アルミニウムなどのアルミニウム成分と、炭化けい素と、必要に応じてTi, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crから成る群より選択される少なくとも1種とを所定量ずつ添加した原料混合体を調製して焼結したときに、さらには焼結した後に所定の条件で熱間静水圧プレス(HIP)処理したときに、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性、機械的強度、耐摩耗性、転がり寿命特性に加えて、特に加工性に優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材が得られることが判明した。

また、鉄(Fe)およびカルシウム(Ca)という特定の不純物元素量を特定の範囲内に調整することにより、窒化けい素焼結体組織中に凝集部が形成されにくく

なり、破壊の起点となる脆弱部が少なくなるために、寿命特性に優れた耐摩耗性部材が得られることが判明した。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材は、焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～4質量％、Al成分を酸化物換算で2～6質量％、炭化けい素を2～7質量％含有し、気孔率が1％以下であり、3点曲げ強度が800～1000MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5MPa・m^{1/2}である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする。

また、上記窒化けい素製耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体が、Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して3質量％以下含有することが好ましい。

さらに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体のFe含有量が10～3000ppmの範囲であることが好ましい。また、窒化けい素焼結体のCa含有量が10～1000ppmの範囲であることが好ましい。

上記窒化けい素焼結体におけるFeまたはCaの含有量が上記規定範囲を超えるように過大になると、窒化けい素焼結体組織中に破壊の起点となる脆弱な凝集部が形成され易くなるために、耐摩耗性部材の寿命特性が低下し易くなる。一方、上記規定範囲の下限未満の不純物含有量となるように、高純度の原料粉末を使用した場合には、原料コストが高騰して経済的に不利となる。上記不純物含有量の範囲とする場合には、金属Siを直接的に窒化する直接窒化法で製造した安価な窒化けい素原料粉末を好適に使用することができ、製造コスト低減上、極めて有利である。

また、上記窒化けい素製耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体からなる板状の耐摩耗性部材の上面に設定した直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のSUJ2製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に39.2MPaの荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が1×10⁷回以上であることが好ましい。

さらに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体の圧砕強度が150～200MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5MPa・m^{1/2}であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が9.35mmである3個の転動ボールを調製する一方、SUJ2製鋼板の上面に設定した直径40mmの軌道上に上記3個の転動ボールを配置し、この転動ボールに5.9GPaの最

大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が400時間以上であることが好ましい。

また、本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法は、金属窒化法で合成された窒化けい素粉末であり、酸素を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を80質量%以上含有し、平均粒径が1 μ m以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~4質量%、 Al_2O_3 を2~4質量%、炭化けい素を2~7質量%添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする。

さらに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法において、前記窒化けい素粉末に、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して3質量%以下添加することが好ましい。

また、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法において、前記窒化けい素粉末に、 Al_2O_3 を2~4質量%およびAlNを1~3質量%添加すると共に、原料混合体中におけるアルミニウム成分の合計含有量を酸化物換算で6質量%以下とすることが好ましい。

さらに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法において、焼結後に、非酸化性雰囲気中で前記窒化けい素焼結体に対し、圧力が30MPa以上の熱間静水圧プレス(HIP)処理を実施することが好ましい。

上記製造方法によれば、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体を調製する際に、金属窒化法で製造された安価な窒化けい素原料粉末に希土類元素酸化物、アルミニウム成分、炭化けい素、必要に応じてTi, Hf, Zr等の化合物を添加しているため、これらの化合物が酸化イットリウムなどの希土類酸化物と共に窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成して焼結促進剤として機能し、焼結体の緻密化を可能とするとともに結晶組織において粒成長を抑止する機能を果し、窒化けい素焼結体の機械的強度、耐摩耗性、転がり寿命特性に加えて、特に加工性に優れた窒化けい素製耐摩耗部材が得られる。

本発明方法において使用され、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の主成分となる窒化けい素粉末としては、金属窒化法で製造された安価な窒化けい素原料粉末を使用するが、焼結性、曲げ強度および破壊靱性値を考慮して、酸素含有量が1.5質量%以下、好ましくは0.9~1.2質量%である α 相型窒化けい素を80質量%以上、好ましくは90~97質量%含有し、平均粒径が1.2 μ m以下、

好ましくは0.6～1.0 μm 程度の窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

なお、窒化けい素原料粉末としては α 相型のものと β 相型のものとが知られているが、 β 相型の窒化けい素原料粉末では焼結体とした場合に強度が不足し易い傾向がある一方、 α 相型の窒化けい素原料粉末では、アスペクト比が高い窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ高強度の焼結体を得られる。

本発明方法において、 α 相型窒化けい素粉末の配合量を80質量%以上の範囲に限定した理由は、80質量%以上の範囲で焼結体の曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命が格段に向上し、窒化けい素の優れた特性が顕著となるためである。一方、焼結性を考慮すると、97質量%までの範囲とする。好ましくは90～95質量%の範囲とすることが好ましい。

その結果、窒化けい素の出発原料粉末としては、焼結性、曲げ強度、破壊靱性値、転がり寿命を考慮して、酸素含有率が1.5質量%以下、好ましくは0.9～1.2質量%であり、 α 相型窒化けい素を80質量%以上含有し、平均粒径が1.2 μm 以下、好ましくは0.6～1.0 μm 程度の窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

特に平均粒径が0.8 μm 以下の微細な原料粉末を使用することにより、少量の焼結助剤であっても気孔率が1%以下の緻密な焼結体を形成することが可能である。この焼結体の気孔率はアルキメデス法により容易に計測できる。

上記窒化けい素原料粉末に焼結助剤として添加する希土類元素としては、Y, Ho, Er, Yb, La, Sc, Pr, Ce, Nd, Dy, Sm, Gdなどの酸化物もしくは焼結操作により、これらの酸化物となる物質が単独で、または2種以上の酸化物を組み合わせたものを含んでもよい。これらの焼結助剤は、窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成し、焼結促進剤として機能する。

上記焼結助剤の添加量は、酸化物換算で原料粉末に対して2～4質量%の範囲とする。この添加量が2質量%未満の場合は、焼結体の緻密化あるいは高強度化が不十分であり、特に希土類元素がランタノイド系元素のように原子量が高い元素の場合には、比較的低強度の焼結体が形成される。一方、添加量が4質量%を超える過量となると、過量の粒界相が生成し、気孔の発生量が増加したり、強度が低下し始めるので上記範囲とする。特に同様の理由により2.5～3.5質量%とすることが望ましい。

また、アルミニウム成分は酸化アルミニウム (Al_2O_3) や窒化アルミニウム (AlN) として添加され、その添加量は酸化物換算で2～6質量%の範囲である。

具体的には、 Al_2O_3 は希土類元素の焼結促進剤の機能を促進し、低温での緻密化を可能にし、結晶組織において粒成長を制御する機能を果たし、 Si_3N_4 焼結体の曲げ強度をおよび破壊靱性値などの機械的強度を向上させるために4質量%以下の範囲で添加される。しかしながら、その添加量が2質量%未満の場合においては添加効果が不十分である一方、4質量%を超える過量となる場合には酸素含有量の上昇が起こり、これによる粒界相中の成分分布のむらが発生し転がり寿命が低下するので、添加量は2～4質量%の範囲とされるが、好ましくは2～3.5%の範囲とすることが望ましい。

一方、 AlN は焼結過程における窒化けい素成分の蒸発等を抑制するとともに、希土類元素の焼結促進剤としての機能をさらに助長する役目を果たすものであり、3質量%以下の範囲で添加されることが望ましい。但し、その添加量が1質量%未満となると、上記機能が不十分となる一方、添加量が3質量%を超えるように過量となると、焼結体の機械的強度や耐摩耗性部材としての転がり寿命特性が低下するため、その添加量は1～3質量%の範囲とされる。

なお、前記窒化けい素粉末に、2～4質量%の Al_2O_3 と1～3質量%の AlN とを共に添加すると、焼結体の機械的特性をより効果的に高めることができるが、両者の合計量が過大になると、耐摩耗性部材としての転がり寿命特性が低下するため、原料混合体中におけるアルミニウム成分の合計含有量は酸化物換算で6質量%以下とすることが好ましい。

また、必須の添加成分として含有される炭化けい素(SiC)は結晶組織において単独に粒子分散し、窒化けい素焼結体の転がり寿命特性を顕著に改善するものである。この炭化けい素の添加量が3質量%未満では添加効果が不十分である一方、7質量%を超える過量となる場合には緻密化が不十分になり、焼結体の曲げ強度の低下が起こるため、添加量は2～7質量%の範囲とする。好ましくは3～6質量%の範囲とすることが望ましい。また、炭化けい素には α 型と β 型があるが、双方とも同一の作用効果を発揮する。

一方、 Ti 、 Hf 、 Zr 、 W 、 Mo 、 Ta 、 Nb 、 Cr の酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硼化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物は、上記の希土類酸化物等の焼結促進剤としての機能を促進するとともに、結晶組織において分散強化の機能を果たし窒化けい素焼結体の機械的強度や転がり寿命を向上させるものであり、特に Ti 、 Mo 、 Hf 化合物が好ましい。これらの化合物の添加量が酸化物換算で0.3質量%未満では添加効果が不十分である一方、3質量%を超える

過量となる場合には焼結体の強度や転がり寿命の低下が起こるため、添加量は3質量%以下の範囲とする。特に0.5～2質量%とすることが望ましい。

また、上記Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crなどの化合物は、前記SiCと同様に結晶組織において分散強化の機能を果たし、窒化けい素焼結体の機械的強度を向上させる。その結果、窒化けい素結晶組織中に希土類元素等を含む微細な粒界相が形成され、その粒界相中に形成される凝集偏析部の幅の最大値が5 μ m以下となり、さらには幅の平均値が2 μ m以下と微細になり、最大気孔径が0.4 μ m以下であり、気孔率が1%以下、三点曲げ強度が室温で800～1000 MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5 MPa \cdot m^{1/2}であり、圧碎強度が1500～2000 MPaである機械的特性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られる。

また上記Ti, Zr, Hf等の化合物は窒化けい素セラミックス焼結体を黒色系に着色し不透明性を付与する遮光剤としても機能する。

また焼結体の気孔率は耐摩耗性部材の転がり寿命および曲げ強度に大きく影響するため1%以下となるように製造する。気孔率が1%を超えると、疲労破壊の起点となる気孔が急増して耐摩耗性部材の転がり寿命が低下するとともに、焼結体の強度低下が起こる。より好ましい気孔率は0.5%以下である。

本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体は、例えば以下のようなプロセスを経て製造される。すなわち前記所定の微細粒径を有し、また酸素含有量が少ない微細な窒化けい素粉末に対して所定量の焼結助剤、Al₂O₃やAlNなどのアルミニウム成分、炭化けい素、有機バインダ等の必要な添加剤および必要に応じてTi等の化合物を加えて原料混合体を調製し、次に得られた原料混合体を成形して所定形状の成形体を得る。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法やCIP（冷間静水圧プレス）法などが適用できる。

上記金型プレス法やCIP成形法で成形体を形成する場合において、特に焼結後において気孔が発生し難い粒界相を形成するためには、原料混合体の成形圧力を120 MPa以上に設定することが必要である。この成形圧力が120 MPa未満である場合には、主として粒界相を構成する成分となる希土類元素化合物が凝集した箇所が形成され易い上に、十分に緻密な成形体となり得ず、クラックの発生が多い焼結体しが得られない。

上記粒界相の凝集した箇所（偏析部）は疲労破壊の起点となり易いため、耐摩耗性部材の寿命耐久性が低下してしまう。一方、成形圧力を200 MPaを超えるよ

うに過大にした場合、成形型の耐久性が低下してしまうので、必ずしも製造性が良いとは言えない。そのため、上記成形圧力は120～200MPaの範囲が好ましい。

上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中で温度600～800℃
5、または空気中で温度400～500℃で1～2時間加熱して、予め添加していた有機バインダ成分を十分に除去し、脱脂する。

次に脱脂処理された成形体を窒素ガス、水素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを充填した非酸化性雰囲気中で1600～1800℃の温度で0.5～10時間、常圧焼結または加圧焼結を行う。加圧焼結法としては、雰囲気加圧焼結、ホット
10 プレス、HIP処理など各種の加圧焼結法が用いられる。

また上記焼結後、得られた窒化けい素焼結体に対し、さらに非酸化性雰囲気中で、30MPa以上の加圧力で熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施することにより、疲労破壊の起点となる焼結体の気孔の影響をより低減できるため、さらに改善された耐摩耗特性および転がり寿命特性を有する耐摩耗性部材が得られる。

上記製法によって製造された窒化けい素製耐摩耗性部材は全酸素量が4.5質量%以下で気孔率が1%以下、最大気孔径が0.4μm以下であり、また三点曲げ強度が常温で800～1000MPaであり機械的特性にも優れている。

また、圧碎強度が150～200MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5MPa・m^{1/2}である窒化けい素製耐摩耗性部材を得ることができる。

本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、安価な窒化けい素原料粉末に所定量の希土類元素、Al₂O₃やAlNなどのアルミニウム成分、炭化けい素、Ti、Hf、Zr、等の化合物を添加して原料混合体を調製しているため、焼結性が大幅に改善され、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性および高い機械的強度に加えて、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命特性および加工性が優れた転
25 がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材が得られる。

そのため、この耐摩耗性部材を転がり軸受部材として使用して軸受部を調製した場合には、長期間に亘って良好な転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を安価に提供することができる。また、他の用途としては、切削工具、圧延治具、弁のチェックボール、エンジン部品、各種治工具
30、各種レール、各種ローラなど耐摩耗性を要求される様々な分野に適用可能である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る耐摩耗性部材の転がり寿命特性を測定するためのスラスト型転がり摩耗試験装置の構成を示す断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

次に本発明の実施形態を以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

[実施例1～2]

実施例1として、金属窒化法で製造された窒化けい素原料粉末であり、不純物F
eの含有量が2800ppmであり、不純物Caの含有量が700ppmであり、
10 酸素含有量が1.3質量%であり、 α 相型窒化けい素85%を含む平均粒径0.6
 μm の Si_3N_4 （窒化けい素）原料粉末83質量%に、焼結助剤として平均粒径0.
9 μm の Y_2O_3 （酸化イットリウム）粉末を3質量%と、平均粒径0.8 μm の
 Al_2O_3 粉末3質量%と、平均粒径0.9 μm のAlN粉末2質量%と、平均粒径
0.8 μm の β 相型SiC（炭化けい素）を5質量%と、平均粒径0.6 μm のT
15 iO₂（酸化チタニウム）粉末を1質量%と、平均粒径1 μm の Mo_2C （炭化モリ
ブデン）粉末を1質量%とを添加し、エチルアルコール中で粉碎媒体として窒化け
い素製ボールを用いて48時間湿式混合したのち乾燥して原料混合体を調製した。

次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加し調合造粒粉としたの
ち、150MPaの成形圧力でプレス成形し、曲げ強度測定用サンプルとして50
20 mm×50mm×厚さ5mmの成形体と、転がり寿命測定用サンプルとして直径8
0mm×厚さ6mmの成形体とを多数製作した。次に得られた成形体を450℃の
空気気流中において4時間脱脂したのち、0.7MPaの窒素ガス雰囲気中にて温
度1800℃で6時間焼結して実施例1に係る窒化けい素焼結体製耐摩耗性部材を
調製した。

25 一方、実施例1で得られた焼結体に対して窒素ガス雰囲気中で圧力100MPa
にて温度1700℃で1時間加熱する熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施する
ことにより、実施例2に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

[比較例1～4]

比較例1としてSiC粉末を添加しない点以外は実施例1と同一条件で処理する
30 ことにより比較例1に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

また、比較例2として比較例1で得られた焼結体を温度1700℃の窒素ガス雰
囲気中で100MPaの加圧力を作用させるHIP処理を1時間実施することによ

り、比較例 2 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

さらに比較例 3 として、金属窒化法で製造された窒化けい素粉末であり、酸素含有量が 1.7 質量%で α 相型窒化けい素を 70%含有する平均粒径 1.5 μm の Si_3N_4 原料粉末を使用した点以外は実施例 2 と同一条件で処理して比較例 3 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

さらに、比較例 4 としてイミド熱分解法で合成された窒化けい素原料粉末を使用した点以外は実施例 2 と同一条件で処理することにより比較例 4 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

こうして得られた各実施例および比較例に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について気孔率、室温での 3 点曲げ強度、マイクロインデンテーション法における新原方式による破壊靱性値、粒界相中の成分の分布むら、および転がり寿命を測定して表 1 に示す結果を得た。

なお、焼結体の気孔率はアルキメデス法によって測定する一方、粒界相中の成分の分布むらは、焼結体の観察断面の中から、単位面積 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ を任意に選択し、SEM 等の拡大写真（倍率 5000 倍程度）により観察し、その観察組織中における最大幅が 5 μm 以上の凝集偏析部の有無により評価した。

なお、SEM 等の拡大写真で確認すると、凝集偏析は通常の粒界相より色が濃く映し出される（例えば、白黒写真の場合、窒化けい素結晶粒子が黒色、粒界相が白色に映し出され、凝集偏析では白色が濃く映し出される）ので区別は可能である。また、必要に応じて EPMA にて希土類元素の存在を確認すると希土類元素の濃度が通常の粒界相より色濃く映し出されるので、この方法によっても区別可能である。

また、三点曲げ強度については焼結体から 3 mm \times 40 mm \times 厚さ 4 mm の曲げ試験片を作成し、スパン（支点距離）を 30 mm とし、荷重の印加速度を 0.5 mm/min に設定した条件で測定した。

また各耐摩耗性部材の転がり特性は、第 1 図に示すようなスラスト型転がり摩耗試験装置を使用して測定した。この試験装置は、装置本体 1 内に配置された平板状の耐摩耗性部材 2 と、この耐摩耗性部材 2 上面に配置された複数の転動鋼球 3 と、この転動鋼球 3 の上部に配置されたガイド板 4 と、このガイド板 4 に接続された駆動回転軸 5 と、上記転動鋼球 3 の配置間隔を規制する保持器 6 とを備えて構成される。装置本体 1 内には、転動部を潤滑するための潤滑油 7 が充填される。上記転動鋼球 3 およびガイド板 4 は、日本工業規格（JIS G 4805）で規定される

高炭素クロム軸受鋼（S U J 2）で形成される。上記潤滑油 7 としては、パラフィン系潤滑油（40℃での粘度：67.2 mm²/S）やタービン油が使用される。

本実施例に係る板状の耐摩耗性部材の転がり寿命は、耐摩耗性部材 2 の上面に設定した直径 40 mm の軌道上に直径が 9.35 mm である 3 個の S U J 2 製転動鋼球を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下で、この転動鋼球 3 に 400 Kg の荷重を印加した状態で回転数 1200 rpm の条件下で最大 1×10^7 回転まで回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材 2 の表面が剥離するまでの回転数を転がり寿命として測定した。各測定結果を下記表 1 に示す。

[表 1]

試料	気孔率 (%)	三点曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	粒界相中の成分の分布むら	転がり寿命 (回)
実施例 1	0.5	880	6.2	無	$>1 \times 10^7$
実施例 2	<0.1	970	6.3	無	$>1 \times 10^7$
比較例 1	0.3	800	6.1	有	3×10^4
比較例 2	<0.1	900	6.2	有	2×10^6
比較例 3	<0.1	930	6.1	有	1×10^6
比較例 4	<0.1	1000	6.9	無	$>1 \times 10^7$

10

上記表 1 に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製耐摩耗性部材においては、所定の添加成分が含有されて形成されているため、気孔の発生が抑制されており、粒界相中の成分の分布むらは観察されず、強度特性についてはやや比較例よりも低いものがあるが、転がり寿命および耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られた。また、表 1 には示されていないが、各実施例に係る耐摩耗性部材の粒界相中における最大気孔径は 0.4 μm 以下であった。

15

一方、S i C 成分を含有しない比較例 1 においては、液相成分の凝集偏析が大きくなり、粒界相中の成分の分布むらが大きく、強度特性および転がり寿命が低下した。

20

一方、比較例 2 のように焼結体に H I P 処理を実施しても、S i C 成分を含有しない場合は三点曲げ強度は高いが、粒界相中における成分の分布むらの低減効果が十分ではなく、転がり寿命が低下した。

また、金属窒化法で合成された原料粉末を使用しても α 型窒化けい素の割合が低い（70%）窒化けい素原料粉末を使用した比較例 3 においては、粒界相中の成分の分布むらが大きくなるため、転がり寿命が低下することが判明した。

25

さらにイミド熱分解法で合成された窒化けい素粉末を使用した比較例 4 において

は、気孔率、曲げ強度、破壊靱性値、粒界相中の成分分布むら、および転がり寿命の全ての特性について良好であったが、加工性に難点があり、また高価な原料粉末であるため、製造コストが大幅に増加することが再確認できた。

- 次に本発明に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

[実施例 1 B ～ 2 B および比較例 1 B ～ 4 B]

- 前記実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 4 において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を 1 5 0 M P a の成形圧で C I P 処理を実施することにより、圧碎強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径 1 1 m m の球状成形体をそれぞれ調製した。

- 次に各球状成形体について、それぞれ対応する実施例または比較例と同一条件で脱脂・焼結し、さらに場合により H I P 処理して緻密な焼結体を得た。さらに得られた焼結体を研摩加工して直径が 9 . 5 2 m m であり、表面粗さが 0 . 0 1 μ m R a であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例 1 B ～ 2 B および比較例 1 B ～ 4 B に係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道を測定して求めた中心線平均粗さ (R a) として測定した。

- また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、加工性の良否、気孔率、室温での圧碎強度、マイクロインデンテーション法における新原方式による破壊靱性値、粒界相中の成分の分布むらおよび転がり疲労寿命を測定した。

- なお、加工性の良否は、各焼結体を研摩加工して上記所定の直径 (9 . 5 2 m m) および表面粗さ (0 . 0 1 μ m R a) を有するボール状に仕上げるまでの研摩加工の単位時間当りにおけるボール直径の減少比率で示した。この減少比率は、イミド熱分解法で合成した窒化けい素粉末を使用して製造した比較例 4 B に係る高硬度の耐摩耗性部材としてのボールの研摩による減少比率を基準値 1 として相対的に表示した。

- また、転がり疲労寿命は、第 1 図に示すスラスト型転がり摩耗試験装置を使用して測定した。ここで前記実施例 1 等においては評価対象が平板状の耐摩耗性部材 2 であり、この耐摩耗性部材 2 の表面を転動するボールは S U J 2 製転動鋼球 3 であったが、本実施例 1 B ～ 2 B および比較例 1 B ～ 4 B の窒化けい素製転動ボール 8 を評価対象とするため、耐摩耗性部材 2 の代わりに S U J 2 製の軸受鋼板 9 を配置

した。

そして各転動ボールの転がり疲労寿命は、上記のように各耐摩耗性部材から直径が 9.52 mm である 3 個の転動ボール 8 を調製する一方、S U J 2 製鋼板 9 の上面に設定した直径 40 mm の軌道上に上記 3 個の転動ボール 8 を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下でこの転動ボール 8 に 5.9 G P a の最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数 1200 r p m の条件下で最長 400 時間回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボール 8 の表面が剥離するまでの時間として転がり疲労寿命を測定した。測定結果を下記表 2 に示す。

[表 2]

試料	加工性の評価 (単位時間当りの直径の減少比率)	気孔率 (%)	圧砕強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	粒界相中の 成分の分布むら	転がり寿命 (Hr)
実施例 1B	1.8	0.5	165	6.2	無	>400
実施例 2B	1.6	<0.1	180	6.3	無	>400
比較例 1B	1.8	0.3	140	6.1	有	150
比較例 2B	1.6	<0.1	160	6.2	有	200
比較例 3B	1.6	<0.1	170	6.1	有	250
比較例 4B	1	<0.1	220	6.9	無	>400

上記表 2 に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製転動ボールにおいては、所定の添加成分を添加して形成されているため、加工性がいずれも良好であり、粒界相中の成分の分布むらがなく、圧砕強度も従来と遜色なく、転がり疲労寿命が 400 時間を超え耐久性に優れた安価な窒化けい素製転動ボールが得られた。

一方、S i C を含有しない比較例 1 B においては、粒界相中の成分の分布むらが大きく、圧砕強度および転がり疲労寿命が低下した。

一方、比較例 2 B のように焼結後に H I P 処理しても S i C を含有しない場合には、気孔径の縮小化効果はあるが転がり疲労寿命が低下した。

また、金属窒化法で合成された原料粉末を使用しても α 型窒化けい素の割合が低い (70%) 窒化けい素原料粉末を使用した比較例 3 B においては、粒界相中の成分の分布むらが大きくなるため、転がり寿命が低下することが判明した。

さらにイミド熱分解法で合成された窒化けい素粉末を使用した比較例 4 B においては、気孔率、曲げ強度、破壊靱性値、粒界相中の成分分布むら、および転がり寿命の全ての特性について良好であったが、加工性に難点があり、また高価な原料粉末であるため、製造コストが大幅に増加することが再確認できた。

なお、上記各実施例に係る窒化けい素製転動ボールの転がり疲労寿命を測定する

際に、直径9.52mmの転動ボールを3個使用したが、他の直径を選択するとともに配置個数を変えた場合においても、その荷重条件や転動条件に応じた転がり特性が得られることが確認されている。

次に前記実施例以外の組成または処理条件によって調製した板状の耐摩耗性部材
5 について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

〔実施例3～21〕

実施例3～21として実施例1において使用した窒化けい素原料粉末と、 Y_2O_3 粉末と、平均粒径1.0 μm の Al_2O_3 粉末と、平均粒径0.5 μm の AlN 粉末と、平均粒径0.5 μm の SiC 粉末と、表3に示すように平均粒径0.9 μm の
10 Er_2O_3 粉末の他に、平均粒径0.5 μm の TiO_2 粉末と、平均粒径1.0 μm の Mo_2C 粉末の他に平均粒径0.4～0.5 μm の各種化合物粉末を表3に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。

次に得られた各原料混合体を実施例1と同一条件で成形脱脂処理した後、表3に示す条件で焼結を実施し、さらにHIP処理することにより、それぞれ実施例3～
15 21に係る板状の窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

〔比較例5～10〕

一方比較例5～10として表3に示すように、希土類酸化物としての Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 等の各種添加物を過少量に添加したり、または過量に添加して各比較例用の原料混合体をそれぞれ調製した。

次に得られた各原料混合体を実施例1と同一条件で成形脱脂処理した後、表3に示す条件で焼結し、さらにHIP処理することにより、それぞれ比較例5～10に係る円板状の窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

こうして製造した各実施例および比較例に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について、実施例1と同一条件で気孔率、室温での三点曲げ強度、破壊靱性値、粒界相
25 中の成分の分布むらおよび円板の転がり寿命を測定して下記表3に示す結果を得た。

[表3]

試料	原料組成 (重量%)					焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	気孔率 (%)	三点 曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	粒界相中の 成分の 分布むら	円板の 転がり寿命 (回)
	Si ₃ N ₄	希土類酸化物	Al ₂ O ₃	AIN	SiC							
3	90	Y ₂ O ₃	2	2	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	850	5.9	無	>1×10 ⁷
4	88	Y ₂ O ₃	3	2	3	1775×6×0.7	なし	0.4	840	6.3	無	>1×10 ⁷
5								<0.1	940	6.3	無	>1×10 ⁷
6	86	Y ₂ O ₃	3	2	5	1800×6×0.7	なし	0.6	840	6.1	無	>1×10 ⁷
7								<0.1	930	6.2	無	>1×10 ⁷
8	85	Y ₂ O ₃	4	2	5	1750×6×0.7	1600×1×100	<0.1	980	6.3	無	>1×10 ⁷
9	83	Y ₂ O ₃	4	2	7	1750×6×0.7	1700×1×100	<0.1	950	6.0	無	>1×10 ⁷
10	86	Y ₂ O ₃	3	2	5	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	980	6.3	無	>1×10 ⁷
11	86	Y ₂ O ₃	4	4	1	1800×6×0.7	1700×1×50	<0.1	980	6.3	無	>1×10 ⁷
12	85	Y ₂ O ₃	3	2	3	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	950	6.2	無	>1×10 ⁷
13	85	Er ₂ O ₃	4	3	2	1750×6×0.7	1700×1×100	<0.1	960	6.3	無	>1×10 ⁷
14	84	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	970	6.4	無	>1×10 ⁷
15	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	970	6.4	無	>1×10 ⁷
16	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	960	6.3	無	>1×10 ⁷
17	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	970	6.3	無	>1×10 ⁷
18	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	950	6.2	無	>1×10 ⁷
19	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	970	6.3	無	>1×10 ⁷
20	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	940	6.3	無	>1×10 ⁷
21	87	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	900	6.3	無	>1×10 ⁷
5	83	Y ₂ O ₃	5	3	2	1750×6×0.7	1700×1×50	<0.1	1000	6.4	有	6×10 ⁶
6	81	Y ₂ O ₃	7	3	2	1750×6×0.7	1700×1×50	<0.1	1050	6.6	有	5×10 ⁶
7	80	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×50	<0.1	830	5.7	無	7×10 ⁶
8	83	Y ₂ O ₃	3	5	2	1800×6×0.7	1700×1×50	<0.1	920	5.8	有	4×10 ⁶
9	83	Y ₂ O ₃	3	3	4	1800×6×0.7	1700×1×50	<0.1	940	5.8	有	5×10 ⁶
10	83	Y ₂ O ₃	3	3	2	1800×6×0.7	1700×1×100	<0.1	960	6.2	有	6×10 ⁶

実施例

比較例

上記表 3 に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、各種添加物の含有量を規定した原料成形体を焼結し、焼結後に必要に応じて H I P 処理を実施して製造された各実施例に係る耐摩耗性部材においては、気孔の発生が抑制されて粒界相の成分の分布むらが解消されており、強度特性が従来と遜色なく、転がり寿命が全て 10^7 回を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られている。

一方、比較例 5 ～ 10 で示すように、希土類成分などの各種添加物の添加量を本発明で規定する範囲外とした焼結体では、十分な焼結処理や H I P 処理を実施しても、大部分の焼結体の粒界相において成分分布むらが発生しており、転がり寿命が低く、本発明で規定する特性要件が満たされていないことが確認できる。

次に上記実施例 3 ～ 21 および比較例 5 ～ 10 に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

[実施例 3 B ～ 21 B および比較例 5 B ～ 10 B]

前記実施例 3 ～ 21 および比較例 5 ～ 10 において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を 150 MPa の成形圧で C I P 処理を実施することにより、圧碎強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径 11 mm の球状成形体をそれぞれ調製した。

次に各球状成形体について、実施例 1 と同一条件で脱脂処理を行った後に、表 4 に示す焼結条件および H I P 条件で処理し、さらに得られた焼結体を研摩加工して直径が 9.52 mm であり、表面粗さが $0.01 \mu\text{m Ra}$ であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例 3 B ～ 21 B および比較例 5 B ～ 10 B に係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道を測定して求めた中心線平均粗さ (Ra) として測定した。

また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、研摩加工時の単位時間当りにおけるボール直径の減少比率で表す加工性を評価すると共に、気孔率、圧碎強度、破壊靱性値、粒界相中の成分の分布むら、および転がり疲労寿命を実施例 1 B と同様にして測定した。評価測定結果を下記表 4 に示す。

試料	原料組成 (重量%)					焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	加工性の評価 (単位時間当たりの 直径の減少率)	気孔率 (%)	圧碎 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	粒界相中のボールの 成分の 分布むら	ボールの 転がり寿命 (hr)	
	Si ₃ N ₄	希土類化合物	Al ₂ O ₃	AIN	SiC									他成分
3B	90	Y ₂ O ₃	2	2	2	2	1800×6×0.7	1700×1×100	2	<0.1	155	5.9	無	>400
4B	88	Y ₂ O ₃	2	2	3	1	1775×6×0.7	なし	1.9	0.4	155	6.3	無	>400
5B								1700×1×100	1.7	<0.1	170	6.3	無	>400
6B	86	Y ₂ O ₃	2	2	5	1	1800×6×0.7	なし	1.9	0.6	155	6.1	無	>400
7B	7B	Mo ₂ C	2	2	5	1		1700×1×100	1.7	<0.1	170	6.2	無	>400
8B	85	Y ₂ O ₃	4	2	5	1	1750×6×0.7	1600×1×100	1.6	<0.1	190	6.3	無	>400
9B	83	Y ₂ O ₃	4	2	7	1	1750×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.0	無	>400
10B	86	Y ₂ O ₃	3	2	5	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	>400
11B	86	Y ₂ O ₃	4	4	3	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	180	6.3	無	>400
12B	85	Y ₂ O ₃	3	2	5	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.2	無	>400
13B	85	Er ₂ O ₃	4	3	2	1	1750×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.3	無	>400
14B	84	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	180	6.4	無	>400
15B	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.4	無	>400
16B	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	180	6.3	無	>400
17B	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	170	6.3	無	>400
18B	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	190	6.2	無	>400
19B	85	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.5	<0.1	170	6.3	無	>400
20B	86	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	165	6.3	無	>400
21B	87	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.8	<0.1	165	6.3	無	>400
5B	83	Y ₂ O ₃	5	3	2	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	200	6.4	有	280
6B	81	Y ₂ O ₃	7	3	2	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	205	6.6	有	280
7B	80	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.9	<0.1	150	5.7	無	300
8B	83	Y ₂ O ₃	3	5	2	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.8	<0.1	165	5.8	有	260
9B	83	Y ₂ O ₃	3	3	4	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	170	5.8	有	270
10B	83	Y ₂ O ₃	3	3	2	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.2	有	275

実施例

比較例

上記表 4 に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC などの各種添加物の含有量を規定した原料成形体を焼結し、必要に応じてHIP 処理を実施して製造された各実施例に係る転動ボールにおいては、気孔の発生が抑制されて粒界相中の成分の分布むらが解消されており、圧碎強度特性が良好であり、転がり疲労寿命がいずれも 400 時間を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製転動ボールが得られている。

一方、比較例 5B～10B で示すように、希土類成分などの各種添加物の添加量が本発明で規定する範囲外とした焼結体では、十分な焼結処理およびHIP 処理を実施しても、加工性が低く、焼結体の粒界相中における成分の分布むらが、発生しており、転動ボールの転がり疲労寿命が低いことが確認できる。

次にFe、Caの不純物含有量が異なる窒化けい素原料粉末を用いて調製した耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

[実施例 22B～76B および比較例 11B～21B]

前記実施例 3～21 において使用した Y_2O_3 粉末などの酸化物粉末、窒化物粉末と、炭化物粉末などの各種化合物粉末を表 5～表 7 に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。次に得られた各原料混合体をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を 150 MPa の成形圧でHIP 処理を実施することにより、圧碎強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径 11 mm の球状成形体をそれぞれ調製した。

次に各球状成形体について、実施例 1 と同一条件で脱脂処理を行った後に、表 5～表 7 に示す焼結条件およびHIP 条件で処理し、さらに得られた焼結体を研摩加工して直径が 9.52 mm であり、表面粗さが 0.01 μmRa であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例 22B～76B および比較例 11B～21B に係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道を測定して求めた中心線平均粗さ (Ra) として測定した。

また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、研摩加工時の単位時間当りにおけるボール直径の減少比率で表す加工性を評価すると共に、気孔率、圧碎強度、破壊靱性値、粒界相中の成分の分布むら、および転がり疲労寿命を実施例 1B と同様にして測定した。評価測定結果を下記表 5～表 7 に示す。

[表 5]

試料	原料組成 (重量%)										焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	加工性の評価 (単位時間当たりの 直径の減少率)	気孔率 (%)	圧砕 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	粒界相中の 成分の 分布むら	ボールの 転がり寿命 (Hr)
	他成分																	
	Si ₃ N ₄ (全量)	Si ₃ N ₄ (可溶部)	粘土類酸化物	Al ₂ O ₃	AIN	SiC												
22B	80	2800	700	Y ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	1800×6×0.7	1700×1×100	2	<0.1	155	5.9	無	>400
23B	90	3200	700	Y ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	1800×6×0.7	1700×1×100	2	<0.1	155	5.9	無	320
24B	90	2800	1200	Y ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	1800×6×0.7	1700×1×100	2	<0.1	155	5.9	無	300
25B	88	2800	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	3	3	1775×6×0.7	なし	1.9	0.4	155	6.3	無	>400
26B	88	3200	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	3	3	1775×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	170	6.3	無	>400
27B	88	3200	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	3	3	1775×6×0.7	なし	1.9	0.4	155	6.3	無	365
28B	88	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	3	3	1775×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	170	6.3	無	330
30B	88	2800	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	3	3	1775×6×0.7	なし	1.9	0.4	155	6.3	無	340
31B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	0.6	155	6.1	無	350
32B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	170	6.2	無	>400
33B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	なし	1.9	0.6	155	6.1	無	330
34B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	なし	1.9	0.6	155	6.1	無	360
35B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	5	5	1750×6×0.7	1800×1×100	1.6	<0.1	190	6.3	無	>400
36B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	5	5	1750×6×0.7	1800×1×100	1.6	<0.1	190	6.3	無	380
37B	85	3200	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	5	5	1750×6×0.7	1800×1×100	1.6	<0.1	190	6.3	無	365
38B	85	2800	1200	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	5	5	1750×6×0.7	1800×1×100	1.6	<0.1	190	6.3	無	>400
39B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	7	7	1750×6×0.7	1800×1×100	1.7	<0.1	175	6.0	無	345
40B	83	2800	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	7	7	1750×6×0.7	1800×1×100	1.7	<0.1	175	6.0	無	330
41B	83	3200	700	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	7	7	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	>400
42B	83	2800	1200	Y ₂ O ₃	4	2	2	2	7	7	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	355
43B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	350
44B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	>400
45B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	2	2	2	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	185	6.3	無	340
46B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	4	4	1	3	3	3	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	180	6.3	無	>400
47B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	4	4	1	3	3	3	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	180	6.3	無	340
48B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	4	4	1	3	3	3	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	180	6.3	無	>400
49B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	3	2	3	5	5	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.2	無	>400
50B	85	2800	700	Er ₂ O ₃	4	3	2	5	5	5	1750×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.3	無	>400

実施例

[表 6]

試料	原料組成 (重量%)										焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	加工性の評価 (単位時間当たりの 直径の減少率)	気孔率 (%)	圧砕 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	粒界相中の 成分の 分布むら	ボールの 転がり寿命 (Hr)
	Si ₃ N ₄		希土類酸化物	Al ₂ O ₃	AIN	SiC	他成分											
	- F ₀ 不純物量	C ₀ 不純物量																
51B	85	3200	700	Er ₂ O ₃	4	3	2	5	TiO ₂	1	1750×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.3	無	350
52B	85	2800	1200	Er ₂ O ₃	4	3	2	5	TiO ₂	1	1750×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	175	6.3	無	340
53B	84	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TiO ₂	3	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	180	6.4	無	>400
54B	84	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TiO ₂	3	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	180	6.4	無	370
55B	84	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TiO ₂	3	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	180	6.4	無	350
56B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	HfO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.4	無	>400
57B	85	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	HfO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.4	無	380
58B	85	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	HfO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.4	無	370
59B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	ZrO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	180	6.3	無	>400
60B	85	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	ZrO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	180	6.3	無	360
61B	85	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	ZrO ₂	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	180	6.3	無	340
62B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	NbC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	170	6.3	無	>400
63B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	NbC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	170	6.3	無	350
64B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	NbC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	170	6.3	無	330
65B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	WC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	190	6.2	無	>400
66B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	WC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	190	6.2	無	360
67B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	WC	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.7	<0.1	190	6.2	無	350
68B	85	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TaC	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.5	<0.1	170	6.3	無	>400
69B	85	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TaC	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.5	<0.1	170	6.3	無	350
70B	85	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TaC	2	1800×6×0.7	1700×1×100	1.5	<0.1	170	6.3	無	330
71B	86	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	Cr ₂ O ₃	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	165	6.3	無	>400
72B	86	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	Cr ₂ O ₃	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	165	6.3	無	330
73B	86	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	Cr ₂ O ₃	1	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	165	6.3	無	310
74B	87	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	—	—	1800×6×0.7	1700×1×100	1.8	<0.1	165	6.3	無	>400
75B	87	3200	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	—	—	1800×6×0.7	1700×1×100	1.8	<0.1	165	6.3	無	340
76B	87	2800	1200	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	—	—	1800×6×0.7	1700×1×100	1.8	<0.1	165	6.3	無	330

実施例

[表7]

試料	原料組成(重量%)										焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	加工性の評価 (単位時間当たりの 直径の減少率)	気孔率 (%)	圧碎 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	粒界相中の 成分の 分布むら	ボールの 転がり寿命 (hr)
	Si ₃ N ₄			他成分														
	- F _{0.1} 平均粒径	希土類酸化物		Al ₂ O ₃	AIN	SiC	他成分											
		Y ₂ O ₃	700					5	3	2								
11B	83	2800	700	Y ₂ O ₃	5	3	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	200	8.4	有	280
12B	83	130	60	Y ₂ O ₃	5	3	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	200	6.4	有	>400
13B	81	2800	700	Y ₂ O ₃	7	3	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	205	6.6	有	280
14B	81	130	60	Y ₂ O ₃	7	3	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1750×6×0.7	1700×1×50	1.4	<0.1	205	6.6	有	>400
15B	80	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	10	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.9	<0.1	150	5.7	無	300
16B	80	130	60	Y ₂ O ₃	3	3	2	10	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.9	<0.1	150	5.7	無	>400
17B	83	2800	700	Y ₂ O ₃	3	5	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.8	<0.1	165	5.8	有	260
18B	83	130	60	Y ₂ O ₃	3	5	2	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.8	<0.1	165	5.8	有	>400
19B	83	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	4	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	170	5.8	有	270
20B	83	130	60	Y ₂ O ₃	3	3	4	5	TiO ₂ Mo ₂ C	1	1800×6×0.7	1700×1×50	1.7	<0.1	170	5.8	有	>400
21B	83	2800	700	Y ₂ O ₃	3	3	2	5	TiO ₂	5	1800×6×0.7	1700×1×100	1.6	<0.1	175	6.2	有	275

比 較 例

上記表 5 ～ 表 7 に示す結果から明らかなように、各実施例においても窒化けい素焼結体の Fe 含有量を 10 ～ 3000 ppm の範囲外とした場合または Ca 含有量を 10 ～ 1000 ppm の範囲外とした場合には、ボールの転がり寿命が低下する傾向が確認できた。

- 5 一方、各比較例に示すように、上記不純物としての Fe 含有量および Ca 含有量を本発明で規定する望ましい範囲に調整しても、原料組成、焼結条件および HIP 処理条件によっては強度特性や焼結体組織の均一性への影響が大きくなり、ボールの転がり寿命のばらつきが大きくなることが判明した。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明の通り、本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、金属窒化法で合成された安価な窒化けい素原料粉末に、所定量の希土類元素、 Al_2O_3 などのアルミニウム成分、炭化けい素、必要に応じて Ti, Hf, Zr, 等の化合物を添加して原料混合体を調製しているため、焼結性および加工性が大幅に改善され、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性および高い機械的強度に加えて、
15 優れた耐摩耗性が得られ、特に転がり寿命特性が優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材を安価に提供できる。

- また、気孔の発生が抑制され、粒界相中における成分の分布むらが解消されるため、転がり寿命特性および耐久性が優れた耐摩耗性部材が得られる。そのため、この耐摩耗性部材を転がり軸受部材として使用して軸受部を調製した場合には、長期
20 間に亘って良好な転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を提供することができる。

請求の範囲

1. 焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～4質量％、Al成分を酸化物換算で2～6質量％、炭化けい素を2～7質量％含有し、気孔率が1％以下であり、3点曲げ強度が800～1000MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5MPa・m^{1/2}である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材。

5
2. 前記窒化けい素焼結体が、Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して3質量％以下含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。

10
3. 前記窒化けい素焼結体のFe含有量が10～3000ppmの範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。

15
4. 前記窒化けい素焼結体のCa含有量が10～1000ppmの範囲である
5. 前記窒化けい素焼結体からなる板状の耐摩耗性部材の上面に設定した直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のS U J 2製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に39.2MPaの荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が1×10⁷回以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐摩耗性部材。

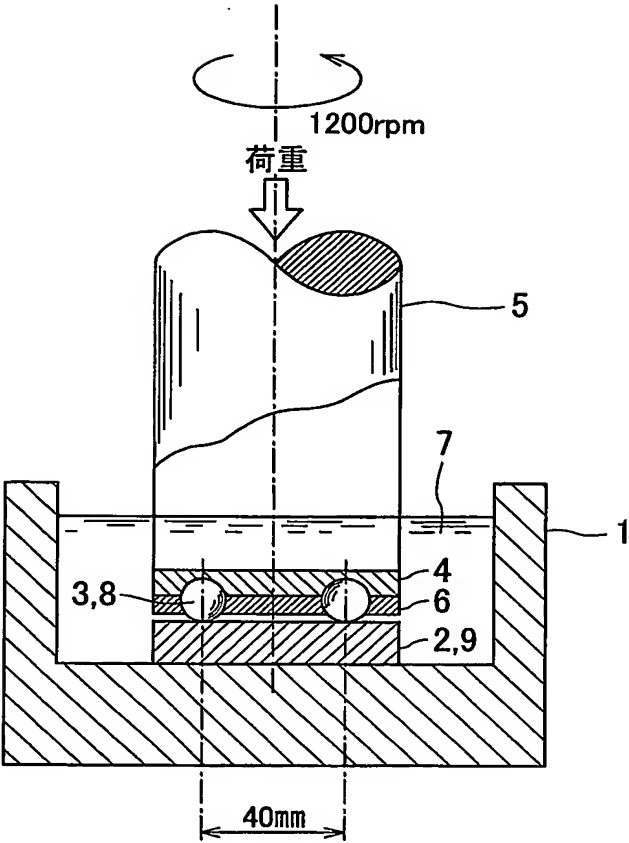
20
6. 前記窒化けい素焼結体の圧碎強度が150～200MPaであり、破壊靱性値が5.7～6.5MPa・m^{1/2}であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が9.35mmである3個の転動ボールを調製する一方、S U J 2製鋼板の上面に設定した直径40mmの軌道上に上記3個の転動ボールを配置し、この転動ボールに5.9GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が400時間以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐摩耗性部材。

25

30

7. 金属窒化法で合成され、酸素を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を80質量%以上含有し、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~4質量%, Al_2O_3 を2~4質量%, 炭化けい素を2~7質量%
5 添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。
8. 前記窒化けい素粉末に、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crから
10 なる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して3質量%以下添加することを特徴とする請求の範囲第7項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。
9. 前記窒化けい素粉末に、 Al_2O_3 を2~4質量%およびAlNを1~3質量%
15 添加すると共に、原料混合体中におけるアルミニウム成分の合計含有量を酸化物換算で6質量%以下とすることを特徴とする請求の範囲第7項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。
10. 焼結後、非酸化性雰囲気中で前記窒化けい素焼結体に対し、圧力30MPa
20 以上の熱間静水圧プレス(HIP)処理を実施することを特徴とする請求の範囲第7項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。

1/1



第1図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B35/584, F16C33/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C04B35/584-35/596, F16C33/30-33/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-34581 A (Toshiba Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims 1, 2, 5, 6, 8, 9 & WO 03/010113 A1	1, 2, 5-8, 10 3, 4, 9
Y	JP 2002-68846 A (Toshiba Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claim 1; Par. No. [0002] & US 2002/98966 A1	3
Y	JP 6-135771 A (Toshiba Corp.), 17 May, 1994 (17.05.94), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0015] & EP 587119 A2 & US 5439856 A	4, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2004 (22.10.04)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014529

Claim 4 only reads "the Ca content of silicon nitride sintering compact is in the range of 10 to 1000 ppm", and the language "the wear resistant member comprised of silicon nitride according to claim 1 characterized in that" is omitted as an apparent clerical error. Therefore, with respect to claim 4, international search has been conducted on "the wear resistant member comprised of silicon nitride according to claim 1 characterized in that the Ca content of silicon nitride sintering compact is in the range of 10 to 1000 ppm".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C04B35/584, F16C33/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/584-35/596, F16C33/30-33/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-34581 A (株式会社東芝) 2003. 0	1, 2, 5-8, 10
Y	2. 07, 請求項1, 請求項2, 請求項5, 請求項6, 請求項8, 請求項9 & WO 03/010113 A1	3, 4, 9
Y	JP 2002-68846 A (株式会社東芝) 2002. 0	3
	3. 08, 請求項1, 【0002】 & US 2002/989 66 A1	
Y	JP 6-135771 A (株式会社東芝) 1994. 05. 1	4, 9
	7, 請求項1, 【0002】, 【0015】 & EP 5871 19 A2 & US 5439856 A	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3-5-81-1101 内線 3415

請求の範囲4は「前記窒化けい素焼結体のCa含有量が10～1000ppmの範囲である」と記載されているのみで、この後に「ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。」との記載が脱落しており、明らかに誤記であるから、請求の範囲4については「前記窒化けい素焼結体のCa含有量が10～1000ppmの範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。」として国際調査を行った。